

DOI:10.12119/j. yhyj. 202204004

四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 相平衡研究

赵志星¹, 姚智豪¹, 黄 琴¹, 于旭东^{1*}, 何志意^{1,2}

(1. 成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059;

2. 四川省冶勘设计集团有限公司, 四川 成都 610051)

摘 要:为了获取锂钠钾共存硫酸盐体系 298.2 K 下各盐结晶形式,采用等温溶解平衡法研究了 298.2 K 下四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 的相平衡关系,测定了该体系的溶解度和密度,采用 X-ray 粉晶衍射法测定了平衡固相组成,并绘制了相应的稳定相图和多温对比图。研究表明,298.2 K 下该四元体系为复杂四元体系,有复盐 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 LiKSO_4 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 生成。其稳定相图由 6 个四元共饱点、12 条单变量曲线以及 7 个结晶区组成。其中,复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 结晶区最大,表明其在该体系中最易结晶析出; $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结晶区最小。对比 273.2 K、288.2 K、298.2 K、323.2 K、373.2 K 四元体系多温相图可知,273.2 K 时未发现复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 结晶形式; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 结晶形式在 323.2 K 和 373.2 K 时转变为 Na_2SO_4 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。288.2 ~ 373.2 K 时随温度升高, K_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶相区减小, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 、 LiKSO_4 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 结晶相区增大; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 结晶相区先增大后减小,在 298.2 K 时结晶相区最大; $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 结晶相区先减小后增大,298.2 K 时结晶相区最小。

关键词:相平衡;水盐体系;复盐;硫酸盐;锂盐

中图分类号:0642.542

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2022)04-0041-09

青海是我国盐湖资源分布的主要地区,盐湖中蕴含着储量巨大的钾、镁、锂、硼等盐类资源。自然资源部公布的《2020 年全国矿产资源储量统计表》中,我国已探明锂资源储量为 234.50 万吨(以氧化锂计),其中青海省为 151.80 万吨,占全国锂资源储量的 64.7%;已探明钾资源储量为 28 059.54 万吨(以氯化钾计),其中青海省为 26 247.24 万吨,占全国钾资源储量的 93.54%。统计数据显示,2021 年青海盐湖钾肥(实物量)和碳酸锂产量分别达到 743.39 万吨和 5.1 万吨,有力保障了我国粮食安全和新能源产业安全^[1-4]。青海盐湖集中分布在柴达木盆地,锂资源主要分布于察尔汗盐湖(氯化物型)、东西台吉乃尔盐湖

(硫酸盐型)和一里坪盐湖(硫酸盐型)。虽然盐湖卤水提锂历经发展,但仍存在资源回收率低、综合开采利用程度低等问题,造成锂资源浪费严重^[5,6]。特别是在硫酸盐型盐湖中,因其特殊的水盐相互作用关系,导致了在卤水浓缩过程中,锂易与其中共存的碱(土)金属元素形成多种复盐,造成锂过早以复盐析出而未能有效富集。盐湖卤水在富集浓缩过程中,不断发生着盐类矿物的沉积析出或混合、溶解过程,即卤水-盐类矿物的动态相平衡过程。因此,针对硫酸盐型盐湖卤水组成特征,开展含锂体系多温相平衡与相图研究,确定各盐类矿物的结晶形式,为含锂硫酸盐型盐湖开发利用提供可靠参数,有助于提高盐湖锂资源

收稿日期:2022-08-15;修回日期:2022-09-09

基金项目:四川省科技计划资助(2022YFQ0075)。

作者简介:赵志星(1998-),男,硕士研究生,主要从事相平衡与相图的研究(主要研究方向水盐体系相平衡)。Email:zhaozhixing413@126.com。

通信作者:于旭东(1985-),男,博士,副教授,主要从事液态矿产资源综合利用、化学热力学研究(主要研究方向相平衡与相分离技术、溶液化学)。Email:xwdlyxd@126.com。

利用率。

针对含锂碱金属硫酸盐体系,国内外学者开展了二元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ^[7],三元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 在 273.2 K、283.2 K、288.2 K、298.2 K、300.2 K、308.2 K、313.2 K、333.2 K^[8-15] 下部分研究工作,指出研究体系中锂钠复盐的存在形式随温度升高由 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 转变为 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;而 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 在 273.2 K、288.2 K、298.2 K、308.2 K、323.2 K^[14-20] 时,形成了 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 复盐; $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K、308.2 K、323.2 K^[21,22] 时形成复盐 $3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Rb}_2\text{SO}_4$; $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K、323.2 K^[23,24] 时存在复盐 $3\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cs}_2\text{SO}_4$;四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 在 273.2 K、288.2 K、298.2 K、323.2 K、373.2 K^[25-32] 时,存在 LiKSO_4 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 等复盐,另外还有含硫酸锂体系相平衡数据合集^[33]。针对四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 在 298.2 K 时的相平衡, Campbell^[27] 与 Lepeshkov^[28] 等开展了实验研究, Li D D^[29]、Zhou H^[30] 和宋彭生^[31] 等进行了理论计算,理论计算结果与文献中部分实验数据吻合较好。但 Campbell 与 Lepeshkov 实验中对固相组成的判断和共饱点有较大分歧,如 Campbell 研究结果中存在锂钠固溶体,无复盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 存在,且锂钠固溶体和硫酸钠相区边界不清晰;Lepeshkov 研究结果中存在 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 等复盐,无锂钠固溶体形成。在此背景下,本文再次开展了四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 时的相平衡研究,并对该四元体系 273.2 K、288.2 K、298.2 K、323.2 K、373.2 K 多温相图进行了对比。

1 实 验

1.1 实验试剂与仪器

主要试剂 Li_2SO_4 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 (AR, 天津

市科密欧化学试剂有限公司);锂、钠、钾单元素标准溶液来源于国家有色金属及电子材料分析测试中心。

主要仪器 分析天平 (Practum224 - 1CN, Sartorius 科学仪器(北京)有限公司,精度 ± 0.0001 g);水浴振荡器 (HZS-HA, 哈尔滨市东联电子技术开发有限公司,精度 ± 0.2 K);火焰原子吸收光谱仪 (iCE - 3300, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司);X 射线衍射仪 (DX - 2700, 丹东方圆仪器有限公司)。

1.2 实验方法

四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 相平衡研究采用等温溶解平衡法。在硬质玻璃瓶中以三元子体系共饱点组成为基础配制初始溶液,结合引入新盐的溶解度,按照一定梯度逐渐加入第 3 种新盐配制得到一系列试液。将配制好试液的硬质玻璃瓶置于 298.2 K 恒温水浴振荡器中,不断振荡以促进体系达到平衡。持续振荡 3 周后,根据体系引入新盐情况,定期取试样上层清液进行分析,以其中新盐组成不变视为体系达到平衡。平衡后,分取固液相样品,测定平衡液相的密度及其组成,平衡固相采用 X - ray 粉晶衍射法进行鉴定。

1.3 分析方法

SO_4^{2-} 采用称量滴定分析法测定^[34]; K^+ 采用四苯硼钠 - 季铵盐返滴定法测定^[35]; Li^+ 采用火焰原子吸收法测定^[36]; Na^+ 由火焰原子吸收法测定和差减法得到;平衡溶液密度测定采用称量瓶法测定,平行测定 3 次,取平均值为最后实验值。

2 实验结果与讨论

四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 溶解度数据列于表 1,溶解度分别采用质量分数 $w(\text{B})$ 和耶涅克指数 (Jänecke index) $J(\text{B})$ ($\text{g}/100 \text{ g salt}$) ($\text{B} = \text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 、 K_2SO_4 、 H_2O) 表示。

表1 四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 固液相平衡组成Table 1 Phase equilibria data of quaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

编 号	密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	平衡液相组成/ $w(\text{B})\times 10^2$				干盐指数/($\text{g}/100\text{g}$ 盐)				平衡固相
						$J(\text{Li}_2\text{SO}_4)+J(\text{Na}_2\text{SO}_4)+J(\text{K}_2\text{SO}_4)=100$				
		$w(\text{Li}_2\text{SO}_4)$	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	$w(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$w(\text{H}_2\text{O})$	$J(\text{Li}_2\text{SO}_4)$	$J(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	$J(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$J(\text{H}_2\text{O})$	
1,A	1.180 9	10.55	0.00	10.40	79.05	50.35	0.00	49.65	377.31	LiKS + Ar
2	1.185 7	9.61	1.62	11.49	77.28	42.30	7.14	50.56	340.19	LiKS + Ar
3	1.198 6	10.10	2.70	11.69	75.51	41.26	11.01	47.73	308.39	LiKS + Ar
4,S ₁	1.217 6	9.42	4.98	10.13	75.47	38.39	20.32	41.29	307.70	LiKS + Ar + Gla
5,B	1.147 4	0.00	5.62	11.10	83.28	0.00	33.63	66.37	497.88	Gla + Ar
6	1.156 2	0.84	5.59	11.02	82.55	4.81	32.03	63.16	473.07	Gla + Ar
7	1.164 8	1.75	5.55	10.88	81.82	9.63	30.53	59.84	450.06	Gla + Ar
8	1.179 3	3.30	5.63	10.33	80.74	17.15	29.24	53.61	419.06	Gla + Ar
9	1.181 6	4.28	5.48	10.32	79.92	21.33	27.29	51.38	397.78	Gla + Ar
10	1.205 3	5.21	5.54	10.27	78.98	24.77	26.38	48.85	375.82	Gla + Ar
11	1.207 9	6.39	5.23	10.18	78.20	29.30	23.98	46.72	358.74	Gla + Ar
12	1.227 3	7.98	5.18	11.07	75.77	32.94	21.38	45.68	312.70	Gla + Ar
13,C	1.276 4	0.00	22.96	6.28	70.76	0.00	78.52	21.48	241.97	Mir + Gla
14	1.2719	1.68	26.60	6.84	64.88	4.79	75.75	19.46	184.75	Mir + Gla
15	1.283 3	3.03	25.58	6.86	64.53	8.54	72.12	19.34	182.00	Mir + Gla
16	1.294 2	4.41	26.04	6.47	63.08	11.93	70.54	17.53	170.91	Mir + Gla
17	1.321 1	4.73	22.37	5.99	66.91	14.31	67.58	18.11	202.14	Mir + Gla
18,S ₂	1.323 1	6.01	22.69	5.28	66.02	17.69	66.76	15.55	194.27	Mir + Gla + LiNaS
19,D	1.277 7	7.64	20.14	0.00	72.22	27.51	72.49	0.00	259.85	Mir + LiNaS
20	1.306 5	7.58	21.98	1.98	68.46	24.03	69.69	6.28	217.06	Mir + LiNaS
21	1.310 6	7.11	22.54	3.71	66.64	21.31	67.57	11.12	199.76	Mir + LiNaS
22	1.310 6	8.07	26.35	6.08	59.50	19.93	65.07	15.00	146.92	Gla + LiNaS
23,S ₃	1.323 6	8.65	20.50	5.42	65.43	25.03	59.29	15.68	189.28	Gla + LiNaS + LiNaKS
24	1.316 9	8.63	17.18	5.51	68.68	27.55	54.86	17.59	219.28	Gla + LiNaKS
25	1.286 9	9.33	15.18	6.08	69.41	30.50	49.62	19.88	226.90	Gla + LiNaKS
26	1.299 0	10.02	14.92	6.65	68.41	31.72	47.23	21.05	216.56	Gla + LiNaKS
27,S ₄	1.262 0	10.92	13.33	6.82	68.93	35.16	42.90	21.94	221.88	Gla + LiNaKS + LiKS
28,S ₅	1.295 3	21.76	11.84	0.53	65.87	63.76	34.70	1.54	193.05	LiS + LiNaS + LiNaKS
29	1.301 0	18.74	12.61	1.81	66.84	56.51	38.03	5.46	201.57	LiNaS + LiNaKS
30	1.305 2	17.58	13.76	2.07	66.59	52.61	41.19	6.20	199.31	LiNaS + LiNaKS
31	1.309 7	16.32	14.83	2.59	66.26	48.37	43.95	7.68	196.38	LiNaS + LiNaKS
32	1.311 1	14.49	15.94	3.29	66.28	42.97	47.27	9.76	196.56	LiNaS + LiNaKS
33	1.312 9	12.84	17.9	3.48	65.78	37.52	52.31	10.17	192.23	LiNaS + LiNaKS
34	1.316 8	11.18	19.04	4.35	65.43	32.34	55.08	12.58	189.27	LiNaS + LiNaKS

续表:

编号	密度/ (g·cm ⁻³)	平衡液相组成/ $w(\text{B}) \times 10^2$				干盐指数/(g/100 g 盐)				平衡固相
						$J(\text{Li}_2\text{SO}_4) + J(\text{Na}_2\text{SO}_4) + J(\text{K}_2\text{SO}_4) = 100$				
		$w(\text{Li}_2\text{SO}_4)$	$w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	$w(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$w(\text{H}_2\text{O})$	$J(\text{Li}_2\text{SO}_4)$	$J(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	$J(\text{K}_2\text{SO}_4)$	$J(\text{H}_2\text{O})$	
35	1.319 6	10.02	20.35	4.99	64.64	28.34	57.55	14.11	182.81	LiNaS + LiNaKS
36	1.264 0	10.68	12.46	7.39	69.47	34.99	40.80	24.21	227.50	Gla + LiKS
37	1.263 4	9.95	9.03	8.75	72.27	35.88	32.57	31.55	260.50	Gla + LiKS
38	1.252 8	10.07	7.46	9.23	73.24	37.63	27.89	34.48	273.62	Gla + LiKS
39	1.259 1	13.02	10.79	6.02	70.17	43.65	36.17	20.18	235.19	LiNaKS + LiKS
40	1.258 3	16.37	8.69	3.81	71.13	56.69	30.11	13.20	246.35	LiNaKS + LiKS
41	1.263 8	21.88	6.77	1.22	70.13	73.27	22.66	4.07	234.92	LiS + LiNaKS
42,E	1.242 4	24.72	0.00	2.16	73.12	91.95	0.00	8.05	271.97	LiS + LiKS
43	1.252 1	25.54	1.12	2.56	70.78	87.40	3.84	8.76	242.25	LiS + LiKS
44,S ₆	1.256 8	25.04	3.98	2.07	68.91	80.54	12.80	6.66	221.68	LiS + LiNaKS + LiKS
45,F	1.308 2	20.96	11.49	0.00	67.55	64.59	35.41	0.00	208.11	LiS + LiNaS

注:LiS: Li₂SO₄·H₂O; Mir: Na₂SO₄·10H₂O; Ar: K₂SO₄;LiNaS: Li₂SO₄·3Na₂SO₄·12H₂O; LiNaKS: 2Li₂SO₄·Na₂SO₄·K₂SO₄; LiKS: LiKSO₄; Gla: Na₂SO₄·3K₂SO₄。

2.1 四元体系 Li₂SO₄ + Na₂SO₄ + K₂SO₄ + H₂O
298.2 K 相图

根据表 1 数据绘制了四元体系 Li₂SO₄ + Na₂SO₄ + K₂SO₄ + H₂O 298.2 K 时的稳定相图,见图 1。图 1 中点、线、区的意义分别为:

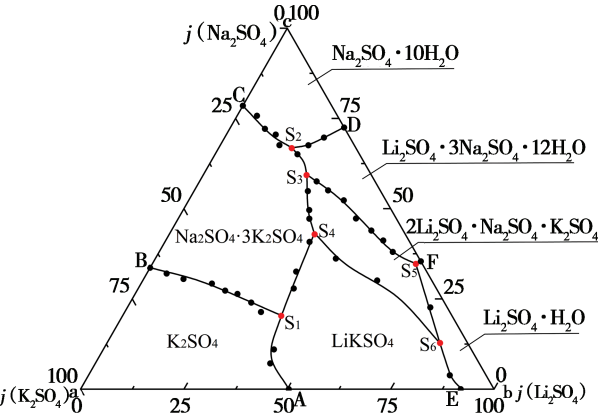


图 1 四元体系 Li₂SO₄ + Na₂SO₄ + K₂SO₄ + H₂O
298.2 K 相图

Fig. 1 Phase diagram of quaternary system Li₂SO₄ +
Na₂SO₄ + K₂SO₄ + H₂O at 298.2 K

1)6 个四元共饱点 S₁ ~ S₆,分别对应 3 个平衡固相和一个平衡液相,其组成为不相称共饱点

S₁ 溶液组成为 w(Li₂SO₄) = 9.42%, w(Na₂SO₄) = 4.98%, w(K₂SO₄) = 10.13%, w(H₂O) = 75.47%。经 X-ray 粉晶衍射分析(图 2)确定其平衡固相盐由单盐 K₂SO₄、复盐 Na₂SO₄·3K₂SO₄ 和 LiKSO₄ 组成。

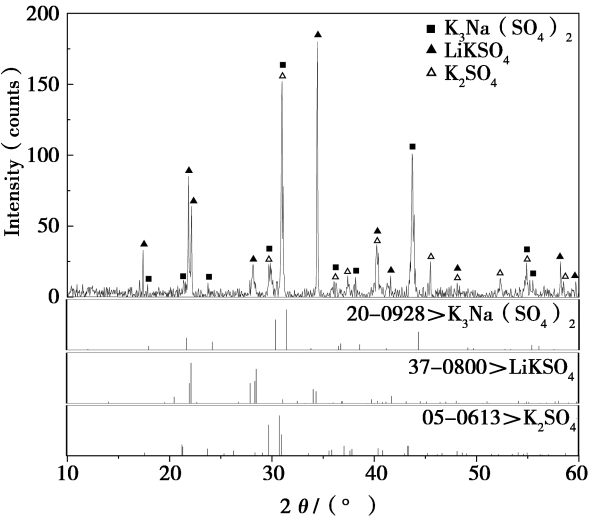


图 2 四元体系 Li₂SO₄ + Na₂SO₄ + K₂SO₄ + H₂O
298.2 K 时共饱点 S₁ 处 XRD 图谱

Fig. 2 The X-ray diffraction of invariant point S₁ of
quaternary system Li₂SO₄ + Na₂SO₄ + K₂SO₄ +
H₂O at 298.2 K

不相称共饱点 S_2 溶液组成为 $w(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 6.01\%$, $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 22.69\%$, $w(\text{K}_2\text{SO}_4) = 5.28\%$, $w(\text{H}_2\text{O}) = 66.02\%$ 。经 X-ray 粉晶衍射分析(图 3) 确定其平衡固相盐由单盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 组成。

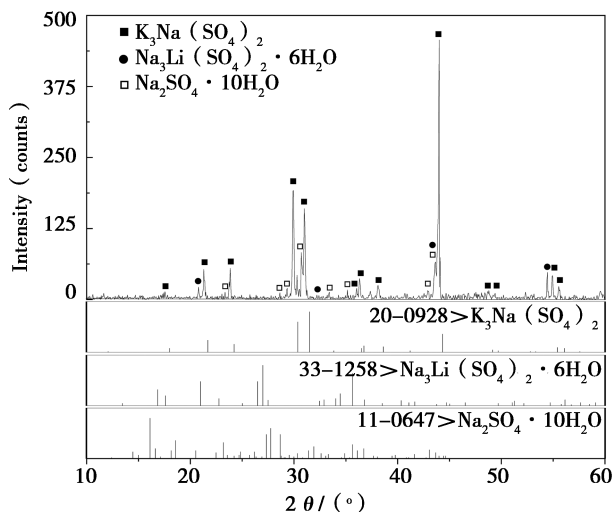


图 3 四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 时共饱点 S_2 处 XRD 图谱

Fig. 3 The X-ray diffraction of invariant point S_2 of quaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

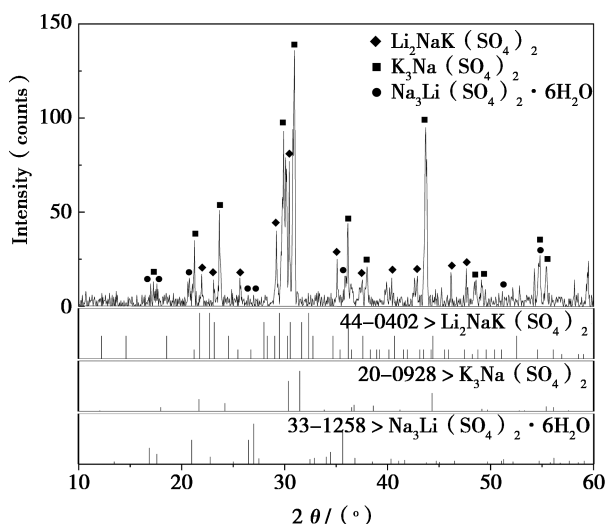


图 4 四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 时共饱点 S_3 处 XRD 图谱

Fig. 4 The X-ray diffraction of invariant point S_3 of quaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

不相称共饱点 S_3 溶液组成为 $w(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 8.65\%$, $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 20.50\%$, $w(\text{K}_2\text{SO}_4) = 5.42\%$, $w(\text{H}_2\text{O}) = 65.43\%$ 。经 X-ray 粉晶衍射分析(图 4) 确定其平衡固相盐由复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 组成。

不相称共饱点 S_4 溶液组成为 $w(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 10.92\%$, $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 13.33\%$, $w(\text{K}_2\text{SO}_4) = 6.82\%$, $w(\text{H}_2\text{O}) = 68.93\%$ 。经 X-ray 粉晶衍射分析(图 5) 确定其平衡固相盐由复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 LiKSO_4 和 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 组成。

相称共饱点 S_5 溶液组成为 $w(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 21.76\%$, $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 11.84\%$, $w(\text{K}_2\text{SO}_4) = 0.53\%$, $w(\text{H}_2\text{O}) = 65.87\%$ 。经 X-ray 粉晶衍射分析(图 6) 确定其平衡固相盐由单盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、复盐 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 组成。

不相称共饱点 S_6 溶液组成为 $w(\text{Li}_2\text{SO}_4) = 25.04\%$, $w(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 3.98\%$, $w(\text{K}_2\text{SO}_4) = 2.07\%$, $w(\text{H}_2\text{O}) = 68.91\%$ 。经 X-ray 粉晶衍射分析(图 7) 确定其平衡固相盐由单盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、复盐 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 和 LiKSO_4 组成。

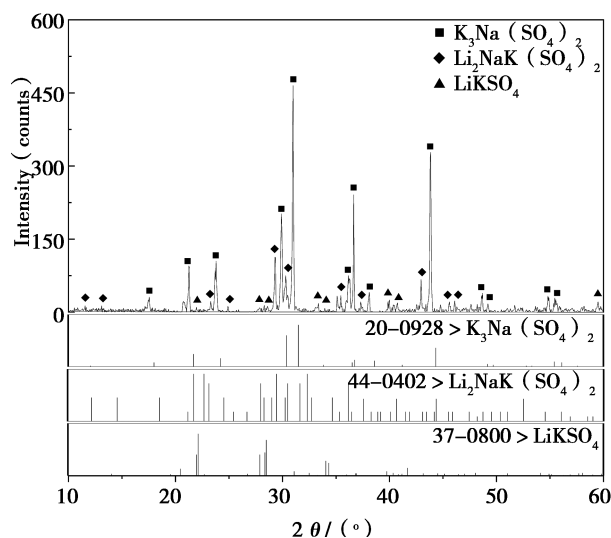


图 5 四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 时共饱点 S_4 处 XRD 图谱

Fig. 5 The X-ray diffraction of invariant point S_4 of quaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

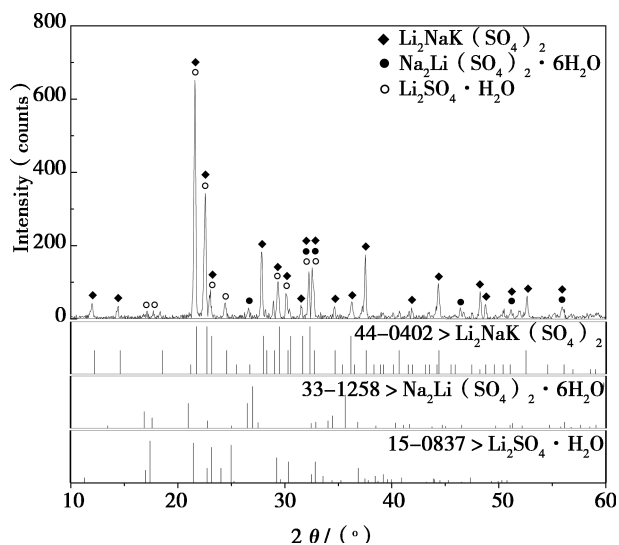


图 6 四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 时共饱点 S_5 处 XRD 图谱

Fig. 6 The X-ray diffraction of invariant point S_5 of uaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

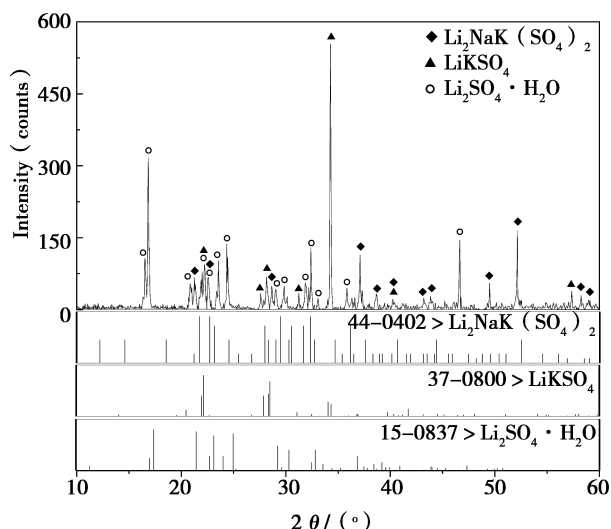


图 7 四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 时共饱点 S_6 处 XRD 图谱

Fig. 7 The X-ray diffraction of invariant point S_6 of uaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

2) 12 条单变量曲线, 即两固一液饱和溶解度曲线, 分别为 $AS_1: \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{LiKSO}_4$; $BS_1: \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$; $CS_2: \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$; $DS_2: \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $S_2S_3: \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$; $S_3S_4: \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$; $S_3S_5: 2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot$

$3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; $S_1S_4: \text{LiKSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$; $S_4S_6: 2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{LiKSO}_4$; $S_5S_6: 2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $FS_5: \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $ES_6: \text{LiKSO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

3) 7 个结晶区分别对应 3 个单盐结晶区 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($EBFS_5S_6E$)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CS_2DeC)、 K_2SO_4 ($AaBS_1A$); 4 个复盐结晶区: $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ ($S_3S_4S_6S_5S_3$)、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($DS_2S_3S_5FD$)、 LiKSO_4 ($AS_1S_4S_6EA$)、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ ($BCS_2S_3S_4S_1B$)。结晶区面积按照 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4 > \text{LiKSO}_4 > \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} > 2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 > \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} > \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 顺序依次减小, 对应盐的溶解度逐渐增大。其中含锂复盐 LiKSO_4 、 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 总结晶面积约占整个结晶相区的 30% 以上, 说明硫酸体系中锂钠钾共存时锂的分离难度较大。

2.2 四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 多温相图对比

实验结果表明, 该体系 298.2 K 下固相结晶为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 LiKSO_4 、 K_2SO_4 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 无固溶体生成, 与 Lepeshkov^[28] 的固相类型一致, 绘制对比相图 (图 8) 发现, 共饱点处组成一致, 但结晶区面积存在差异。

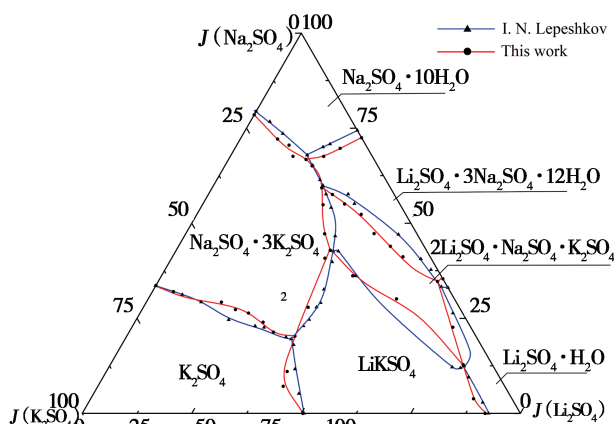


图 8 四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 对比相图

Fig. 8 Comparison of phase diagrams of quaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

对比四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (273.2 K (介稳)^[25]、288.2 K^[26]、298.2 K、323.2 K^[32]、373.2 K^[32]) 相图(图9)可知:(1)由于273.2 K时为介稳相图,其中未发现复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 存在,而在该体系其余温度的稳定相图中均发现了复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 的结晶形式。因而,后续讨论温度对结晶形式影响时,未将273.2 K纳入对比范围。(2)部分结晶水合盐和复盐结晶形式随温度升高发生变化, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot$

$10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 结晶形式在323.2 K和373.2 K时转变为 Na_2SO_4 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。(3)各盐结晶区大小随温度升高发生变化,温度升高, K_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶相区减小; $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 、 LiKSO_4 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 结晶相区增大; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 结晶相区先增大后减小,在298.2 K时结晶相区最大; $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 结晶相区先减小后增大,分别在298.2 K和288.2 K时结晶相区最小。

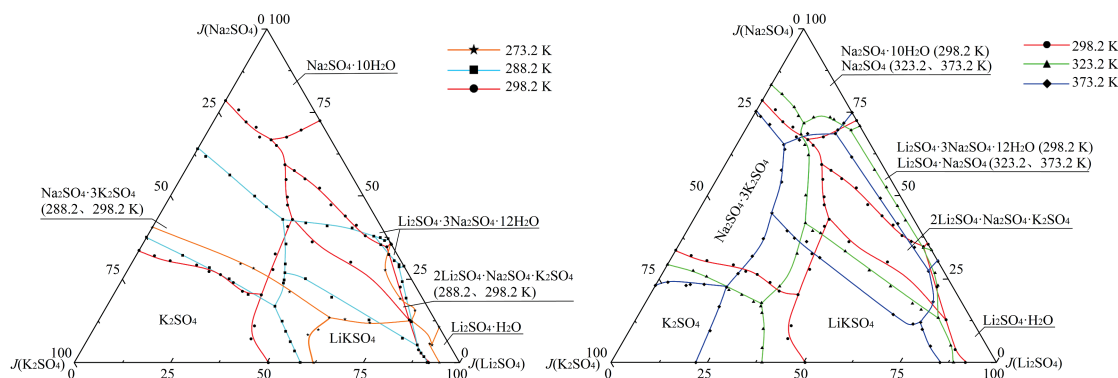


图9 四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 多温相图 ($T = 273.2 \text{ K}^{[25]}$, $288.2 \text{ K}^{[26]}$, 298.2 K , $323.2 \text{ K}^{[32]}$, $373.2 \text{ K}^{[32]}$)

Fig. 9 Phase diagram of quaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at multitemperature ($T = 273.2 \text{ K}^{[25]}$, $288.2 \text{ K}^{[26]}$, 298.2 K , $323.2 \text{ K}^{[32]}$, and $373.2 \text{ K}^{[32]}$)

3 结论

1) 采用等温溶解平衡法研究了298.2 K下四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 的相平衡关系, 获得了该四元体系平衡时各组分的溶解度和平衡液相密度。298.2 K时, 该四元体系相图由6个四元共饱点、12条单变量曲线以及7个结晶区组成, 为复杂四元体系。

2) 298.2 K时四元体系 $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 中同时存在3种单盐 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2SO_4 和4种复盐 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 LiKSO_4 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$, 复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 结晶区最大, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结晶区最小。

3) 对比273.2 K、288.2 K、298.2 K、323.2 K、

373.2 K四元体系多温相图可知273.2 K时, 未发现复盐 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 结晶形式; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 结晶形式在323.2 K和373.2 K时转变为 Na_2SO_4 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。288.2 ~ 373.2 K时, 随温度升高 K_2SO_4 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶相区减小; $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2SO_4 、 LiKSO_4 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ 结晶相区增大; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ 结晶相区先增大后减小, 在298.2 K时最大; $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 结晶相区先减小后增大, 分别在298.2 K时最小。

参考文献:

- [1] 段雪, 林彦军, 项项, 等. 青海盐湖镁锂资源综合利用的建议与实践[J]. 青海科技, 2022, 29(3): 4-10.
- [2] 周园, 李丽娟, 吴志坚, 等. 青海盐湖资源开发及综合利用

- [J]. 化学进展, 2013, 25(10): 1613–1624.
- [3] 中华人民共和国自然资源部. 2020 年全国矿产资源储量统计表[EB/OL]. 2021. https://www.mnr.gov.cn/sj/sjfw/kc_19263/kczycltjb/202111/t20211122_2706327.html
- [4] 熊增华, 王石军. 中国钾资源开发利用技术及产业发展综述[J]. 矿产保护与利用, 2020, 40(6): 1–7.
- [5] 邓小川, 朱朝梁, 史一飞, 等. 青海盐湖锂资源开发现状及对提锂产业发展建议[J]. 盐湖研究, 2018, 26(4): 11–18.
- [6] 韩佳欢, 乜贞, 方朝合, 等. 中国锂资源供需现状分析[J]. 无机盐工业, 2021, 53(12): 61–66.
- [7] Li D D, Zeng D W, Yin X, *et al.* Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. III. $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, and $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ systems[J]. *Calphad*, 2018, 60: 163–176.
- [8] Guo Y F, Liu Y H, Wang Q, *et al.* Phase equilibria and phase diagrams for the aqueous ternary system ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) at (288 and 308) K[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2013, 58(10): 2763–2767.
- [9] Ji Z Y, Peng J L, Yuan J S, *et al.* Stable phase equilibria in the ternary system ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) at 308.15 K and 313.15 K[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2015, 397: 81–86.
- [10] 张永明, 张志宏, 崔瑞芝, 等. 三元体系 $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 333.15 K 相平衡研究[J]. 盐湖研究, 2022, 30(3): 34–41.
- [11] Cavalca L, Nardelli M. Sistema ternario: $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 27 °C and 45.6 °C[J]. *Gazz. Chim. Ital.*, 1952, 82: 394–397.
- [12] Skarulis J A, Horan H A. The system $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 0°[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77(13): 3489–3490.
- [13] Khu K Y. Politerma rastvorimosti v sisteme $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ [J]. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1959, 4(8): 1909–1911.
- [14] Campbell A N, Kartzmark E M. The systems $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C[J]. *Can. J. Chem.*, 1958, 36: 171–174.
- [15] 马修臻, 胡斌. $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 溶液的体积性质(英文)[J]. 化学通报, 2018, 81(10): 939–943+938.
- [16] 林晓峰, 曾英, 郑志远, 等. 三元体系 $\text{Li}^+ - \text{K}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 273 K 介稳相平衡研究[J]. 化工矿物与加工, 2007, 36(5): 4–6.
- [17] Li B, Li J, Fang C H, *et al.* Study on phase diagrams and properties of solutions in ternary systems $\text{Li}^+ - \text{K}^+ (\text{Mg}^{2+}) / \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C[J]. *Chin. J. Chem.*, 1995, 13(2): 112–117.
- [18] Wang S Q, Guo Y F, Li D C, *et al.* Experimental determination and modeling of the solubility phase diagram of the ternary system ($\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) at 288.15 K[J]. *Thermochim. Acta*, 2015, 601: 75–81.
- [19] Shevchuk V G, Kost L L. The lithium sulfate-potassium sulfate-magnesium sulfate system at 35 °C[J]. *Zh. Neorg. Khim.*, 1964, 9(5): 1242–1245.
- [20] Druzhinin I G, Yanko A P. Polytherm of the system lithium sulfate-potassium sulfate-water at 0–50 °C[J]. *Russ. Chem. Bull.*, 1954, 1: 63–75.
- [21] 黄鹏, 曾英, 吴林鑫, 等. 三元体系 $\text{Li}^+ - \text{Rb}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 298.2 K 稳定相平衡研究[J]. 化工矿物与加工, 2018, 47(10): 10–13.
- [22] Shevchuk V G. Solubility in the system $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Rb}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 35 °C[J]. *Zh. Neorg. Khim.*, 1962, 7(10): 2463–2465.
- [23] 孙玖, 王如燕, 侯向阳, 等. 三元体系 $\text{Li}^+ - \text{Cs}^+ // \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 298 K 稳定相平衡研究[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(2): 59–63.
- [24] Pokrovskaya L I, Plyushchev V E, Kuznetsova G P. The system lithium sulfate-cesium sulfate-water[J]. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 1964, 7(5): 705–710.
- [25] Zeng Y, Lin X F, Yu X D. Study on the solubility of the aqueous quaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 273.15 K[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2012, 57(12): 3672–3676.
- [26] Cui R Z, Yang L, Wang W, *et al.* Measurements and calculations of solid-liquid equilibria in quaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 288 K[J]. *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2017, 33(3): 460–465.
- [27] Campbell A N, Kartzmark E M. The system $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ and water at 25.0°C[J]. *Can. J. Chem.*, 1959, 37(9): 1409–1411.
- [28] Lepeshkov I N, Bodaleva N V, Kotova L T. Solubility studies in the system $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C[J]. *Zh. Neorg. Khim.*, 1958, 3(12): 2781–2785.
- [29] Li D D, Zeng D W, Gao D D. Phase diagrams and thermochemical modeling of salt lake brine systems. V. $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Mg}^{2+} - \text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system[J]. *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.*, 2021, 3–4: 10008.
- [30] Zhou H, Wu P, Li W X, *et al.* Thermodynamic modeling and phase diagram predication of salt lake brine systems II. Aqueous $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-}$ and its subsystems[J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2021, 34: 134–149.
- [31] 宋彭生, 董亚萍, 李武. $\text{Li}^+ - \text{Na}^+ - \text{K}^+ / \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系 25 °C 相图及其应用[J]. 盐湖研究, 2017, 25(3): 9–17.
- [32] Lepeshkov I N, Bodaleva N V, Kotova L T. Solubilities in the $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ system at 50 °C and 100 °C[J]. *Zh. Neorg. Khim.*, 1961, 6(7): 1693–1701.
- [33] Sohr J, Voigt W, Zeng D W. IUPAC-NIST solubility data series. 104. Lithium sulfate and its double salts in aqueous solutions[J]. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2017, 46: 023101.
- [34] 吕鹏, 钟远, 孟瑞英, 等. 称量滴定法分析硫酸根含量[J]. 盐湖研究, 2015, 23(3): 5–13.
- [35] 冉光芬, 马海州, 孟瑞英, 等. 四苯硼钠-季铵盐容量法快

速测钾[J]. 盐湖研究,2009,17(2): 39-42.

[36] Bian S J, Li D D, Gao D D, *et al.* Hydrometallurgical processing of lithium, potassium, and boron for the comprehensive utili-

zation of Da Qaidam lake brine via natural evaporation and freezing[J]. Hydrometallurgy, 2017, 173: 80-83.

Phase Equilibria of Aqueous Quaternary System $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K

ZHAO Zhi-xing¹, YAO Zhi-hao¹, HUANG Qin¹, YU Xu-dong^{1*}, HE Zhi-yi^{1,2}

(1. College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering,
Chengdu University of Technology, Chengdu, 610059, China;

2. Sichuan Metallurgical Geological Survey and Design Group Co., Ltd, Chengdu, 610051, China)

Abstract: To obtain the crystallization form of the salts in the system containing with lithium, sodium, potassium, and sulfate at 298.2 K, the stable phase equilibrium for the quaternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at 298.2 K was studied by using isothermal dissolution equilibrium method. The solubilities and densities of the aqueous quaternary system were determined, the solid phases were identified by using X-ray diffraction method. Meanwhile, the stable phase diagram at 298.2 K and the comparison diagram of the system at 273.2 K, 288.2 K, 298.2 K, 323.2 K, and 373.2 K were constructed. Results show that the stable phase diagram of this quaternary system at 298.2 K belongs to complex type with double salts $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, LiKSO_4 , and $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ formed. The phase diagram of $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ system consists of six invariant points, twelve isothermal dissolution curves, and seven crystallization regions. Among the crystallization regions, the crystallization region of double salt $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ is the largest, which indicate that the salt is most easily crystallized from the system, while the crystallization region of $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is the smallest. Comparisons between the phase diagrams of $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ system at (273.2 K, 288.2 K, 298.2 K, 323.2 K, and 373.2 K), the double salts $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ and $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ were not formed at 273.2 K, the crystallization form of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ change to Na_2SO_4 and $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$; when the temperature at 288.2 K ~ 373.2 K, with the rise of temperature, the crystallization region of K_2SO_4 and $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ decrease, while the crystallization regions of $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , LiKSO_4 and $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ enlarge. The crystallization region of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{K}_2\text{SO}_4$ increased at first and then decreased, and reached the maximum at 298.2 K, while the crystallization region of $2\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ decreased at first and then increased, and reached the minimum at 298.2 K.

Key words: Phase equilibria; Salt-water system; Double salt; Sulfate; Lithium